

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

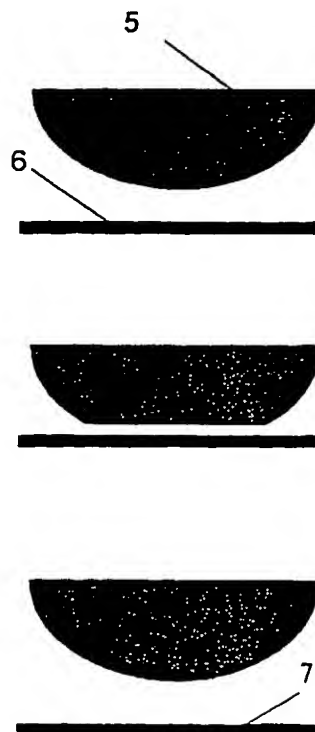
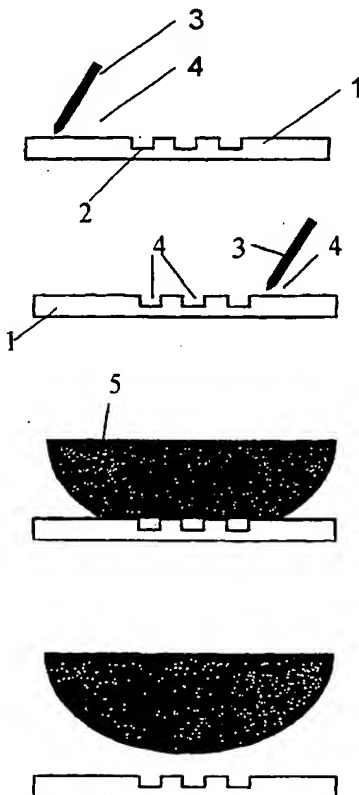
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/05360 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 51/20, 51/40 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02377 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLEMENS, Wolfgang [DE/DE]; Kornstr. 5, 90617 Puschendorf (DE). BERND, Adolf [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Str. 11, 91083 Baiersdorf (DE). ROST, Henning [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str. 24, 91056 Erlangen (DE). FIX, Walter [DE/DE]; Mühlstr. 20 a, 90762 Fürth (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 2001 (27.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 33 112.2 7. Juli 2000 (07.07.2000) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESellschaft; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION AND CONFIGURATION OF ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTORS (OFET)

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND STRUKTURIERUNG ORGANISCHER-FELDEFFEKT-TRANSISTOREN (OFET)



(57) Abstract: The invention relates to an economical and precise method for the production and configuration of OFETs, whereby the solubility of at least one functional polymer of an OFET is utilised to such a degree, that the functional polymer is deposited on the OFET, or a substrate, by means of a conventional printing process as for a colour.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung stellt ein kostengünstiges und präzises Verfahren zur Herstellung und Strukturierung von OFETs zur Verfügung, indem die Löslichkeit zumindest eines Funktionspolymers eines OFETs insofern ausgenutzt wird, als das Funktionspolymer wie eine Farbe mit einem herkömmlichen Druckverfahren auf das vorbereitete OFET oder ein Substrat aufgebracht wird.

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/05360 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Verfahren zur Herstellung und Strukturierung organischer-Feldeffekt-Transistoren (OFET)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und
5 Strukturierung organischer Feldeffekt-Transistoren (OFETs).

Polymere integrierte Schaltkreise (integrated circuits) auf der Basis von OFETs werden für mikroelektronische Massenanwendungen und Wegwerf-Produkte wie Identifikations- und Produkt-„tags“ gebraucht. Ein „tag“ ist z.B. ein elektronischer Streifencode, wie er auf Waren angebracht wird oder auf Koffern. Dabei kann auf das exzellente Betriebsverhalten der Silizium-Technologie verzichtet werden, aber dafür sollten niedrige Herstellungskosten und mechanische Flexibilität gewährleistet sein. Die Bauteile wie z.B. elektronische Strich-
15 Kodierungen, sind typischerweise Einwegeprodukte und sind wirtschaftlich nur interessant, wenn sie in preiswerten Prozessen hergestellt werden.

20 Bisher wird, wegen der Herstellungskosten, nur die Leerschicht des OFETs strukturiert, da die Strukturierung nur über einen zweistufigen Prozess („Lithographiemethode“ vgl dazu Applied Physics Letters 73(1), 1998, S.108.110 und Mol.Cryst.Liq. Cryst. 189, 1990, S.221-225) mit zunächst voll-
25 flächiger Beschichtung und darauffolgender Strukturierung, die zudem materialspezifisch ist, bewerkstelligt werden kann. Mit „Materialspezifität“ ist gemeint, dass der beschriebene Prozess mit den genannten photochemischen Komponenten einzig an dem leitfähigen Polymer Polyanilin funktioniert. Ein anderes leitfähiges Polymer, z.B. Polypyrrol, lässt sich so nicht
30 ohne weiteres strukturieren.

Die fehlende Strukturierung der anderen Schichten, wie der halbleitenden und der isolierenden Schicht aus Funktionspoly-
35 meren führt zu einer deutlichen Leistungssenkung der erhaltenen OFETs, darauf wird aber aus Kostengründen verzichtet.

Aufgabe der Erfindung ist daher ein kostengünstiges und massenfertigungstaugliches Verfahren zur Herstellung und Strukturierung von OFETs zur Verfügung zu stellen und einen leistungsstärkeren, weil mit mehr strukturierten Schichten ausgestatteten, OFET.

Gegenstand der Erfindung ist ein Organischer Feld-Effekt-Transistor (OFET), zumindest folgende Schichten auf einem Substrat umfassend:

- 10 - eine halbleitende Schicht zwischen einer Source- und einer Drain-Elektrode
- eine Isolationsschicht auf über der halbleitenden Schicht und
- eine Leiterschicht,
- 15 wobei die Leiterschicht und zumindest eine der beiden anderen Schichten strukturiert ist. Ausserdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Strukturierung eines OFETs durch Drucken von zumindest einem Funktionspolymer auf ein Substrat, wobei das Funktionspolymer zunächst in
- 20 eine farbähnliche Konsistenz gebracht und dann auf das Substrat aufgedruckt wird.

Mit „farbähnliche Konsistenz“ ist gemeint, dass die zu druckenden Funktionspolymere mit herkömmlichen Druckfarben in

25 bezug auf

- Viskosität der druckfertigen Mischung (bestimmt das Fließverhalten)
- Polymerkonzentration der druckfertigen Mischung (bestimmt die Schichtdicke)
- 30 • Siedetemperatur des Lösungsmittels (bestimmt welches Druckverfahren einsetzbar ist) und
- Oberflächenspannung der druckfertigen Mischung (bestimmt die Benetzungsfähigkeit des Substrats oder anderer Schichten)
- 35 vergleichbar sind.

Prinzipiell sind alle Druckverfahren, mit denen Farbbilder erzeugt werden, auch zur Herstellung von OFETs geeignet. Es ist jedoch zu beachten, dass eine genügend hohe Ausflösung im μm -Bereich erzielt wird.

5

Beim Tampondruck mit Silicontampons wird eine hohe Auflösung erzielt, die zur Strukturierung im μm -Bereich geeignet ist.

Vorteilhafterweise werden die Funktionspolymere durch Einbringen in Lösungsmittel in eine farbähnliche Konsistenz gebracht. Beispielsweise werden aus folgenden Funktionspolymere mit folgenden Lösungsmitteln druckfertige Mischungen hergestellt:

- 10 Polyanilin (elektr. Leiter) wird in m-Kresol gelöst;
15 Polythiophen (Halbleiter) in Chloroform und
Polyvinylphenol (Isolator) in Dioxan.

Nach einer Ausgestaltung wird zunächst zumindest ein gelöstes Funktionspolymer mit einem Rakel in ein „Negativ“ der aufzu-
20 druckenden Schicht gefüllt. Mit Hilfe eines Tampons (z.B. aus Silicon) wird das geformte Funktionspolymer dann aus der Negativform, die auch Klischee genannt wird, abgenommen und auf das Substrat und gegebenenfalls dort auf fertige Schichten aufgebracht.

25

Nach einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens findet die Herstellung im kontinuierlichen Verfahren statt, so dass z.B. eine Tamponrolle zunächst über ein Kli-
schee rollt und dort das Funktionspolymer auflädt und im wei-
30 teren kontinuierlichen Verlauf über ein Substrat rollt, auf das es das Funktionspolymer wieder ablädt, danach rollt es wieder über ein Klischee und dann wieder über ein Substrat.

Je nach Klischee können damit auch verschiedene Strukturierungsprozesse in einem Umlauf einer grossen Tamponrolle untergebracht werden.

35

Als Funktionspolymere können elektrische Leiter (z.B. Polyanilin), Halbleiter (z.B. Polythiophen) und Isolatoren (z.B. Polyvinylphenol) eingesetzt werden.

- 5 Durch das Drucken werden gleichzeitig Schichtaufbau und Strukturierung des OFETs realisiert.

Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

10

In den Figuren 1 bis 7 werden die einzelnen Prozessschritte eines Tampondrucks im kontinuierlichen Verfahren mit einer Tamponrolle gezeigt.

- 15 In Figur 1 ist zunächst das Klischee 1 mit den Negativen 2 der aufzubringenden Struktur gezeigt. Vor den Negativ-Abdrücken ist ein Rakel 3 zu erkennen, das das Funktionspolymer 4 dem Klischee entlang rakelt. In Figur 2 ist das Negativ 2 des Klischees mit Funktionspolymer 4 gefüllt und das
20 Rakel gleitet gerade mit dem Rest an Polymer auf dem Klischee 1, das sich beispielsweise drehen kann, weiter. In Figur 3 erkennt man die grosse Tamponrolle 5, die vom Klischee 3 das fertig strukturierte Funktionspolymer 4 aufnimmt und (vgl. Figuren 4 bis 7) auf ein Substrat 6 abbildet. In Figur 7 ist
25 das fertig aufgebrachte und strukturierte OFET 7 zu sehen.

- Die Erfindung stellt ein kostengünstiges und präzises Verfahren zur Herstellung und Strukturierung von OFETs zur Verfügung, indem die Löslichkeit zumindest eines Funktionspolymers
30 eines OFETs insofern ausgenützt wird, als das Funktionspolymer wie eine Farbe mit einem herkömmlichen Druckverfahren auf das vorbereitete OFET oder ein Substrat aufgebracht wird. Das Herstellungsverfahren kann zum kostengünstigen Fertigen von Produkt- und/oder Identifikations"tags" eingesetzt werden.

35

Im Gegensatz zu der herkömmlichen Methode, mit denen lediglich die Leiterschicht eines OFETs strukturiert werden kann

und die anderen Schichten des OFETs unstrukturiert bleiben, ist der Druckprozess, den die Erfindung vorschlägt, nicht materialspezifisch, d.h. es kann jedes beliebige leitfähige Polymer gedruckt werden. Also sowohl Polyanilin als auch Polypyrrol und weitere leitfähige Polymere können mit Hilfe des Druckverfahrens auf das Substrat zur Bildung des OFETs strukturiert werden. Die „Lithographiemethode“ macht aus Kostengründen keinen Sinn für die Strukturierung der nicht leitfähigen Schichten des organischen Transistors (Halbleiter und Isolator). Hier kommt mangels anderer Strukturierungsverfahren eigentlich nur das Drucken gemäß der Erfindung in Frage.

Patentansprüche

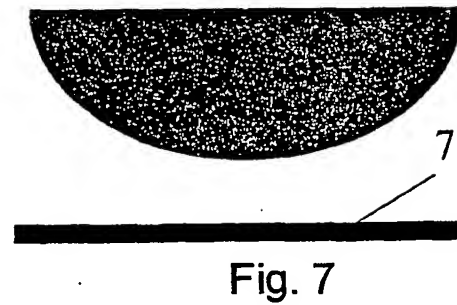
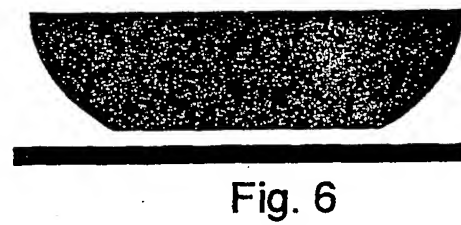
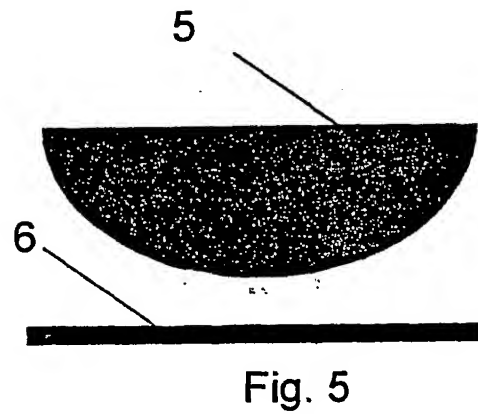
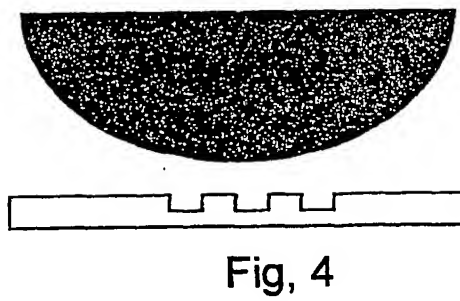
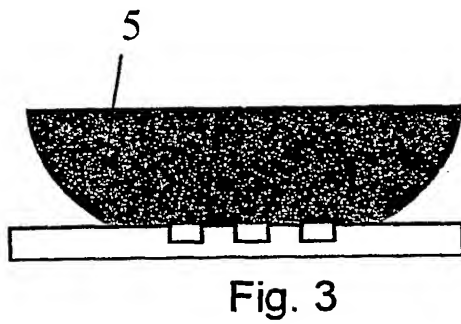
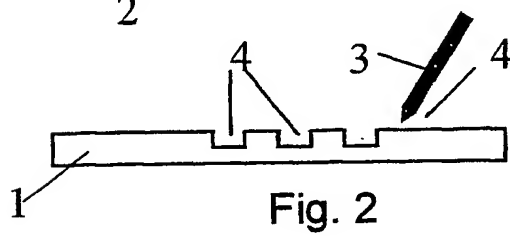
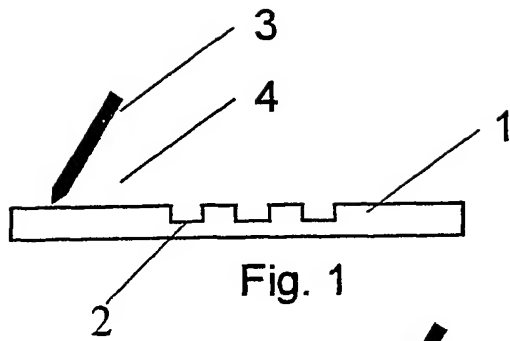
1. Organischer Feld-Effekt-Transistor, zumindest folgende Schichten auf einem Substrat umfassend:
 - 5 - eine halbleitende Schicht zwischen einer Source- und einer Drain-Elektrode
 - eine Isolationsschicht auf über der halbleitenden Schicht und
 - eine Leiterschicht,
- 10 wobei die Leiterschicht und zumindest eine der beiden anderen Schichten strukturiert ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines OFETs durch Drucken von zumindest einem Funktionspolymer auf ein Substrat, wobei das
15 Funktionspolymer zunächst in eine farbähnliche Konsistenz gebracht und dann auf das Substrat aufgedruckt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem ein Druckverfahren, mit dem Farbbilder erzeugt werden können, unter Verwendung eines
20 Funktionspolymers statt einer Farbe eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 oder 3, bei dem ein Tampondruckverfahren eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis 4, bei dem ein Tampon aus Silicon eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis 5, bei dem eine Tamponrolle in einem kontinuierlichen Prozess
30 eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis 6, bei dem das Funktionspolymer durch Einbringen in ein Lösungsmittel in eine farbähnliche Konsistenz gebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis 7, bei dem eine Auflösung und/oder Strukturierung im μm -Bereich realisiert wird.

5 9. Verwendung eines OFETs nach Anspruch 1 zur Herstellung eines Identifikations- und/oder Produkt-„tags“.

10. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zur Herstellung von Identifikations- und Produkt-„tags“.

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/02377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L51/20 H01L51/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 51 703 A (INST. HALBLEITERPHYSIK-GMBH) 4 May 2000 (2000-05-04) figure 3	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 083040 A (SHARP CORP), 28 March 1997 (1997-03-28) abstract	1
X	WO 99 39373 A (UNIV PRINCETON) 5 August 1999 (1999-08-05) page 10, line 29 -page 11, line 8; figures 14A,B	2,3,7
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2001

Date of mailing of the international search report

30/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer.

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/DE 01/02377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>ROGERS J A ET AL: "PRINTING PROCESS SUITABLE FOR REEL-TO-REEL PRODUCTION OF HIGH-PERFORMANCE ORGANIC TRANSISTORS AND CIRCUITS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 9, 5 July 1999 (1999-07-05), pages 741-745, XP000851834 ISSN: 0935-9648 the whole document</p>	2,3,7
A	<p>GARNIER F ET AL: "ALL-POLYMER FIELD-EFFECT TRANSISTOR REALIZED BY PRINTING TECHNIQUES" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 265, 16 September 1994 (1994-09-16), pages 1684-1686, XP000783907 ISSN:-0036-8075. the whole document</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/02377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19851703	A	04-05-2000	DE 19851703 A1	04-05-2000
JP 09083040	A	28-03-1997	NONE	
WO 9939373	A	05-08-1999	US 6087196 A	11-07-2000
			AU 2481599 A	16-08-1999
			EP 1051738 A2	15-11-2000
			WO 9939373 A2	05-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: nales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02377

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L51/20 H01L51/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 51 703 A (INST HALBLEITERPHYSIK GMBH) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Abbildung 3	1 -
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 083040 A (SHARP CORP), 28. März 1997 (1997-03-28) Zusammenfassung	1
X	WO 99 39373 A (UNIV PRINCETON) 5. August 1999 (1999-08-05) Seite 10, Zeile 29 -Seite 11, Zeile 8; Abbildungen 14A,B	2,3,7
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Oktober 2001

30/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Königstein, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ROGERS J A ET AL: "PRINTING PROCESS SUITABLE FOR REEL-TO-REEL PRODUCTION OF HIGH-PERFORMANCE ORGANIC TRANSISTORS AND CIRCUITS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 9, 5. Juli 1999 (1999-07-05), Seiten 741-745, XP000851834 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument	2,3,7
A	GARNIER F ET AL: "ALL-POLYMER FIELD-EFFECT TRANSISTOR REALIZED BY PRINTING TECHNIQUES" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, Bd. 265, 16. September 1994 (1994-09-16), Seiten 1684-1686, XP000783907 ISSN: 0036-8075 das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02377

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19851703	A	04-05-2000	DE 19851703 A1	04-05-2000
JP 09083040	A	28-03-1997	KEINE	
WO 9939373	A	05-08-1999	US 6087196 A	11-07-2000
			AU 2481599 A	16-08-1999
			EP 1051738 A2	15-11-2000
			WO 9939373 A2	05-08-1999